

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-154736

(43)Date of publication of application : 28.06.1988

(51)Int.Cl. C08G 65/08

(21)Application number : 61-303536

(71)Applicant : OSAKA SODA CO LTD

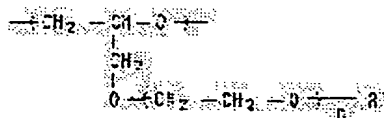
(22)Date of filing : 18.12.1986

(72)Inventor : MIURA KATSUTO
NAKADA TETSUYA

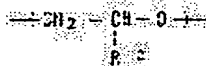
(54) POLYETHER COPOLYMER HAVING OLIGOXYETHYLENE SIDE CHAIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title copolymer which can be used as a special rubber material, a phase transfer catalyst, an ion conductive material or the like, comprising structural units having polyoxyethylene groups in the side chains and the main chain and structural units having polyoxyethylene groups.



CONSTITUTION: The title polymer comprising 1W99mol% structural units of formula I and 99W1mol% structural units of formula II, wherein the reduced viscosity as measured in a 0.1% benzene solution at 45° C is 0.01W or above. In the formulas, R1 is a 1W12C alkyl, a 2W8C alkenyl, a 3W8C cycloalkyl, a 6W14C aryl, a 7W12C aralkyl or tetrahydropyranyl, n is 1W12, and R2 is H or an alkyl, alkenyl, cycloalkyl or aryl groups which may have a substituent. This copolymer can serve as a special rubber material or a modifier for other polymers or a phase transfer catalyst, has a function of scavenging, separation, etc. of ions and functions as a polymeric conductive material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-154736

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月28日

C 08 G 65/08

NQK

7602-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 オリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体

⑯ 特 願 昭61-303536

⑰ 出 願 昭61(1986)12月18日

⑱ 発 明 者 三 浦 克 人 兵庫県尼崎市大島2丁目35-2
⑲ 発 明 者 中 田 哲 也 大阪府茨木市上中条1丁目5-18
⑳ 出 願 人 大阪曹達株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
㉑ 代 理 人 弁理士 門 多 透

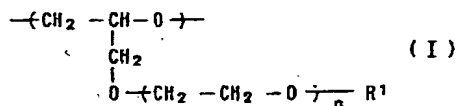
明 細 書

1. 発明の名称 オリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体

2. 特許請求の範囲

主鎖構造が実質的に下記(I)式の構成単位

1~99モル%と下記(II)式の構成単位99~1モル%とからなり、45℃において0.1%のベンゼン溶液中で測定した還元粘度が0.01以上であることを特徴とするオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体。



但し(I)式において、R¹は炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数7~12のアラルキル基およびテト

ラヒドロビラニル基より選ばれる基であり、nは1~12の数である。

また(II)式において、R²は水素原子および置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれる原子又は基であり、上記式(II)において異なるR²を有する構成単位が同一ポリマー鎖に存在していてもよい。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は特殊ゴム材料あるいは他ポリマーの改質材料として、また相間移動触媒としての機能、イオン捕捉・分離などの機能、あるいは高分子導電体材料としての機能などが期待ができる新規ポリエーテル共重合体に関する。

(技術的背景)

主鎖がオキシエチレン鎖からなるポリエーテル共重合体として、例えばエピクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体があり、耐寒性に優れた耐油ゴムとして工業的に使用されている。一方環

状あるいは鎖状のポリエーテル、特にオキシエチレンユニットを含むポリエーテル類については金属イオンなどのカチオンに対する錯体形成能もしくは溶存能に基づいた相間移動触媒作用の研究が広範に行なわれ様々に利用されている。また高分子量ポリエチレンオキシドにアルカリ金属イオンを溶存させた系の高導電率が見出されて以来、イオン導電体としてポリオキシエチレン鎖を分子内に有するポリマーが関心を集めている。また側鎖にポリオキシエチレンを有する物質の薬理作用も見出されている。

このようなさまざまな知見からポリオキシエチレンをポリマーに導入することに興味を持たれ各種のこの種のポリマーが合成研究されている。

例えばポリメタクリル酸、ポリホスファゼン、ポリジアセチレンなどを主鎖としポリオキシエチレン基を側鎖に有するポリマーが合成され、それぞれイオン導電体としての性質あるいは相間移動触媒としての効果が報告されている。これらの様々な効果から興味をもたれるにもかかわらず主鎖

も側鎖もオキシエチレン鎖を含むポリマーはこれまで知られていない。

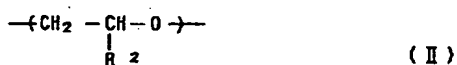
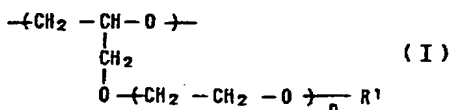
(発明の目的)

本発明の目的は、特殊ゴム材料あるいは他ポリマーの改質材料などの目的に有用であり、また高分子イオン導電体、相間移動触媒、イオンの捕捉・分離などとしての機能を有するポリマー材料として有用である側鎖にポリオキシエチレン基を有すると共に主鎖もポリオキシエチレン基からなる新規なポリマーを提供することである。

本発明ではこれらの各種用途に応じた分子量のポリエーテル共重合体を提供することができる。

(発明の構成)

本発明は、主鎖構造が実質的に下記(I)式の構成単位 1~99モル%と下記(II)式の構成単位 99~1モル%とからなり、45℃において0.1%のベンゼン溶液で測定した還元粘度が0.01以上であることを特徴とするオリゴオキシエチレン側鎖を有するポリエーテル共重合体である。



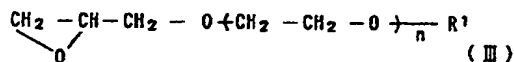
但し(I)式において、 R^1 は炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数7~12のアラルキル基およびテトラヒドロピラニル基より選ばれる基である。

また n は1~12の数であり、該数値は当該モノマーを選択することによって定まるオキシエチレンの真の繰り返し数(重合度)又は平均繰り返し数を示す。

また(II)式において、 R^2 は水素原子および置換基を有していてもよい、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれる原子又は基であり、上記式(II)において異なる R^2 を有する構成単位が同一ポリマー鎖に存

在していてもよい。

本発明のポリエーテル共重合体は下記(III)式で表わされる一方のヒドロキシ基が他の基によって保護されたオリゴエチレングリコールのグリシジルエーテルと下記(IV)式から選ばれるモノマーとを従来知られている開環重合触媒の存在下に重合させることによって得られる。

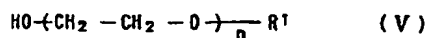


但し、上記(III)式において、 R^1 および n は上記(I)式の R^1 および n と同じである。

また(IV)式において R^2 は上記(II)式の R^2 と同じである。

上記(III)式の化合物は、必要に応じて選択した下記(V)式で表わされるオリゴエチレングリコールモノエーテルとエピクロルヒドリンをオニウム塩又はクラウンエーテルなどの存在下、苛性

アルカリなどによる塩基性条件下で反応させることにより合成することができる。



但し、上記(V)式において、 R^1 および n は(I)式の R^1 および n と同じである。

上記一般式(I)、(III)、(V)において、 R^1 がアルキル基である場合の例としては、メチル、エチル、プロピル、ヘキシル、オクチル、ドデシルなどの基を挙げることができ、アルケニル基の例としては、ビニル、アリルなどの基が挙げられる。またシクロアルキル基の例としては、シクロプロピル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシルなどの基、アリール基の例としては、フェニル、トリル、ナフチルなどの基、アラルキル基の例としては、ベンジル、フェニルエチルなどの基をそれぞれ挙げることができる。

本発明のポリエーテル共重合体の構成単位(II)式を形成させる上記一般式(IV)化合物の具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブタジエンモノオキシドのごときアルケンオ

キシド類、シクロヘキセンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシドのごときシクロアルキルエポキシド類、スチレンオキシド、 α -メチルスチレンオキシドのごとき芳香環を有するエポキシド類、エピクロロヒドリン、エビプロモヒドリン、エビヨードヒドリンのごときハロゲンを有するエポキシド類、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルのごときグリシジルエーテル類、酢酸グリシジル、プロピオン酸グリシジル、安息香酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジルのごときグリシジルエステル類、メチルグリシデート、3,4-エポキシ酪酸メチルのごときエポキシアルカン酸エステル類などが挙げられる。

これらの一種又は二種以上の化合物を共重合成分として用いることができる。即ち、本発明のポリエーテル共重合体の構成単位(II)は上記二種以上のモノマーから形成される構成単位が同一ポリマー鎖に存在していてもよい。

本発明のポリエーテル共重合体を製造する際に

用いられる開環重合触媒としては、有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系などの一般に高重合触媒として知られているものを挙げることができるが、重合速度あるいは得られるポリマーの性質などの点から有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系が特に好ましい。

有機アルミニウム系触媒としては、例えばトリアルキルアルミニウム-水-アセチルアセトン系触媒があり、有機亜鉛系触媒としては、例えばジエチル亜鉛-水系触媒が代表的なものとして挙げられる。また有機錫-リン酸エステル縮合物触媒としては本出願人の米国特許第3,773,694号明細書に記載された触媒、例えばジブチル錫オキシド-トリブチルホスフェート縮合物を挙げることができる。

本発明のポリエーテル共重合体は、上記開環重合触媒を用いて(III)式化合物のオリゴエチレングリコールのグリシジルエーテルと上記(IV)式化合物を溶媒の存在下あるいは非存在下に10~80

℃で通常攪拌又は振盪下で反応させることによって得られる。触媒の使用量は原料モノマー100重量部に対して0.01~1重量部の範囲が適当である。反応の際反応系の水分は可能な限り低くすることが望ましい。ポリエーテル共重合体は反応条件によって種々の分子量のポリマーとなる。

例えば、通常の溶媒に可溶性低分子量ポリマー、あるいは十分な強度を有する膜形成能のある高分子量ポリマーなど各種ポリマーを得ることができる。

これらの多くの目的に対して、ポリエーテル共重合体は式(I)と式(II)の構成単位の量比が1~99:99~1モル%のものであって45℃において0.1%のベンゼン溶液で測定した還元粘度が0.01以上、好ましくは0.01~3、特に好ましくは0.05~3の範囲のものである。これらのポリマーは溶液としてまた成型品としてまた他種ポリマーとブレンドすることによって種々の目的に使用することが可能である。

(実施例)

モノマー合成例1

ジエチレングリコールモノメチルエーテル 20g
(1.7×10^{-1} モル)、エピクロルヒドリン 77g
(8.3×10^{-1} モル) 及びトリエチルベンサル
アンモニウムクロライド 0.436g (1.7×10^{-3} モル)
を還流冷却器、温度計及び攪拌機を備えたフラス
コに入れ、50℃で加熱攪拌しながら48重量%苛性
ソーダ水溶液 17g (2.0×10^{-1} モル) を30分間
で滴下した。滴下終了後同温度で7時間反応を行
った。冷却後冷水 100ml を加え塩化メチレン抽出
(100ml × 2回) を行った後、硫酸ナトリウムで
乾燥し減圧下で蒸留精製して目的物であるジエチ
レングリコールグリシジルメチルエーテル 23g
(収率74%) を得た。

得られたジエチレングリコールグリシジルメチ
ルエーテル (Ⅱa) の物理的性質及びNMRスペ
クトルの帰属を下記に示す。

性質

bp 92℃ / 2mmHg
n_D²⁰ 1.4339

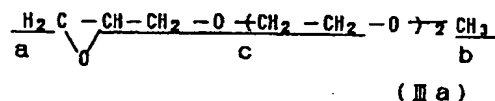
過しながら35℃で8時間反応させた。

反応後反応物をメタノール 100ml 中に投入して
一晚浸漬後メタノールを傾斜除去し、更に上記メ
タノール 100ml による洗浄を二度繰り返した後、
減圧下 100℃にて8時間乾燥してポリマー 12.7g
を得た。第1表に仕込みモノマーモル比、反応条
件及び生成ポリマーの各成分組成比等を示した。
また本例によって得られた共重合体の赤外線吸収
スペクトルを第1図に、¹H-NMRスペクトル
を第5図に示した。

実施例2~4

実施例1と同じ触媒を用いて同様の方法で、第
1表に示されるようなモル比の仕込みモノマー、
触媒量及び反応条件で共重合を行った。反応後反
応物にベンゼン 100ml を加えて溶解させた後ヘキ
サン 300ml を加えて再沈させた。この沈殿物を取
り出してヘキサン 100ml で洗浄した後、乾燥して
それぞれの共重合体を得た。得られた共重合体の
成分組成比を第1表に示した。実施例2~4によ
って得られた共重合体の赤外線吸収スペクトルを

NMRスペクトルの帰属



溶媒 CDCl₃, 内部基準 TMS

δ: 2.40~2.95 (2H, m, a)

δ: 3.32 (3H, s, b)

δ: 2.95~3.80 (11H, m, c)

触媒の製造例

攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた三ツ口フ
ラスコにジブチル錫オキシド 12.5g 及びトリブチ
ルホスフェート 26.6g を入れ、窒素気流下に攪拌
しながら 250℃で20分間加熱して留出物を留去さ
せ残留物として固体状の縮合物質を得た。

実施例1

内容量50mlのガラス製アンプルの内部を窒素置
換し、これに触媒として上記の縮合物質30mgと水
分 10ppm以下に調整したジエチレングリコールグ
リシジルメチルエーテル (Ⅱa) 5g 及びエピクロ
ルヒドリン 10.5g を仕込み、封管後アンプルを振

それぞれ第2図~第4図に示し、また¹H-NMR
Rスペクトルを第6図~第8図に示した。

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
仕込モノマー (モル%)				
ジエチレングリコールメチル グリシジルエーテル	20	40	30	70
エピクロルヒドリン	80			
プロピレンオキシド		60		
グリシジルアセテート			70	
フェニルグリシジルエーテル				30
触媒量 (g/モノマー・モル)	0.21	0.20	0.38	0.35
反応温度 (℃)	35	35	40	40
反応時間 (時間)	8	8	18	12
生成共重合体				
収率 (%)	82	65	69	75
還元粘度 ^{*1}	1.13	1.19	0.54	1.36
モノマー換算のポリマー組成 (モル%)				
ジエチレングリコールメチル グリシジルエーテル	18	47	31	71
エピクロルヒドリン ^{*2}	82			
プロピレンオキシド ^{*3}		53		
グリシジルアセテート ^{*3}			69	
フェニルグリシジルエーテル ^{*3}				29

注 *1 45℃において 0.1%のベンゼン溶液での測定値

*2 共重合体の成分組成比はポリマー中の塩素を定量して求めた

*3 共重合体の成分組成比は¹H-NMRにより求めた

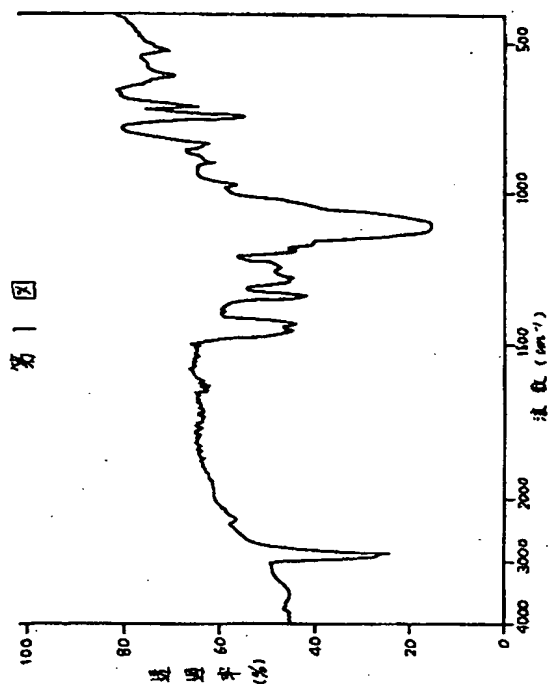
(発明の効果)

本発明のポリエーテル共重合体は特殊ゴム材料として更に相間移動触媒、イオン導電材料やイオンの捕捉・分離などの機能をもつ新しい材料を提供できる。

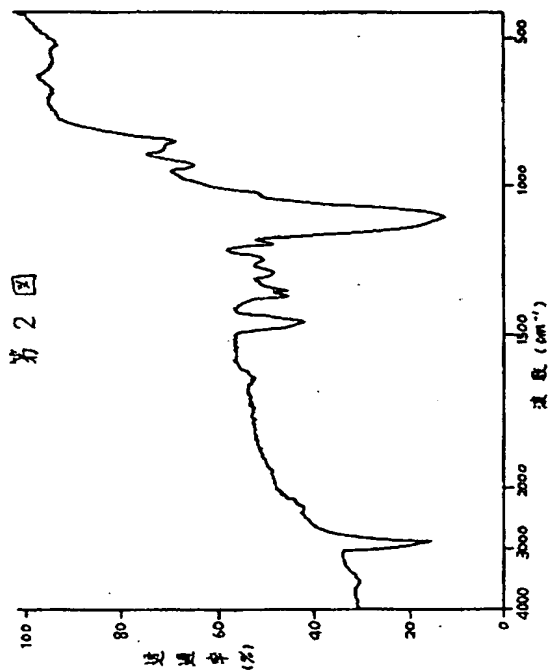
4. 図面の簡単な説明

第1図～第4図は、それぞれ実施例1～4によって得られた共重合体の赤外線吸収スペクトルであり、第5図～第8図は、それぞれ実施例1～4によって得られた共重合体の ^1H -NMRスペクトルである。

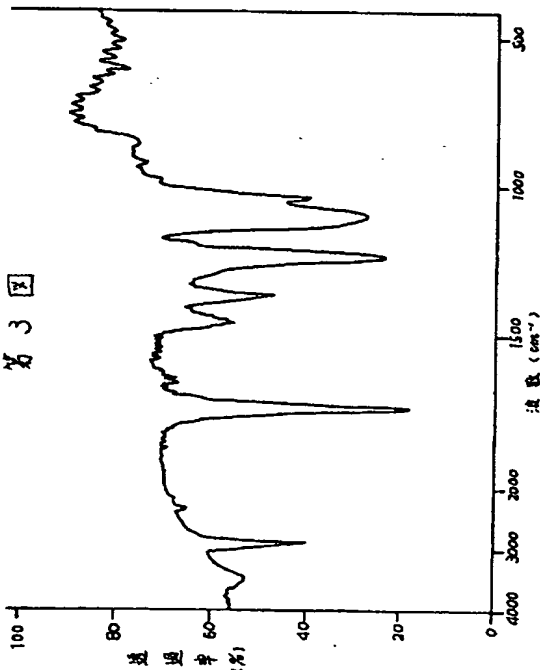
出願人 大阪曹達株式会社
代理人 弁理士 門多 透



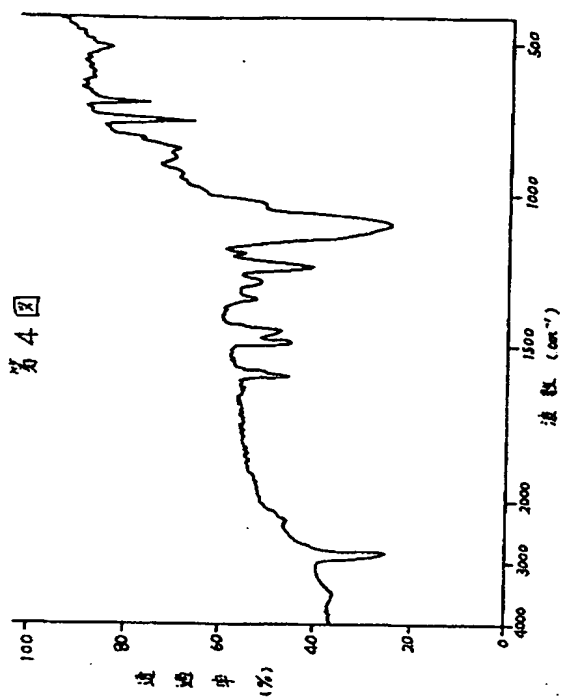
第1図



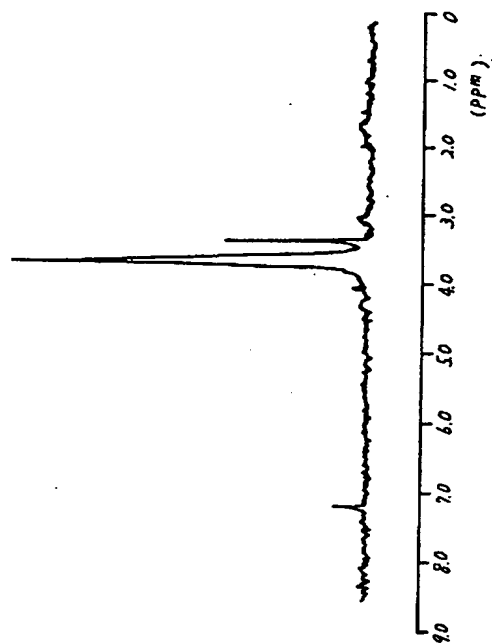
第2図



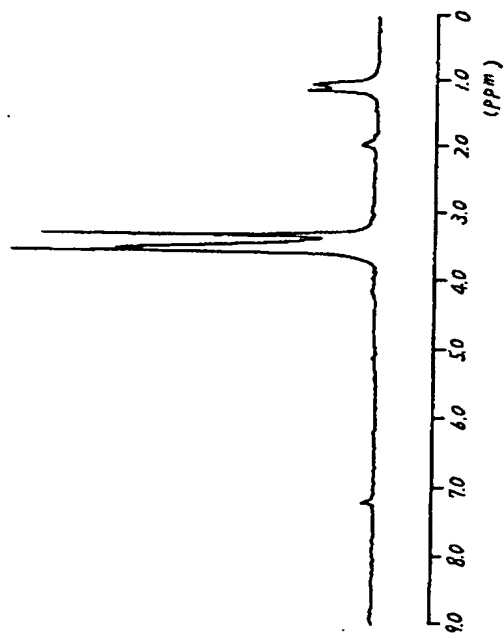
第3図



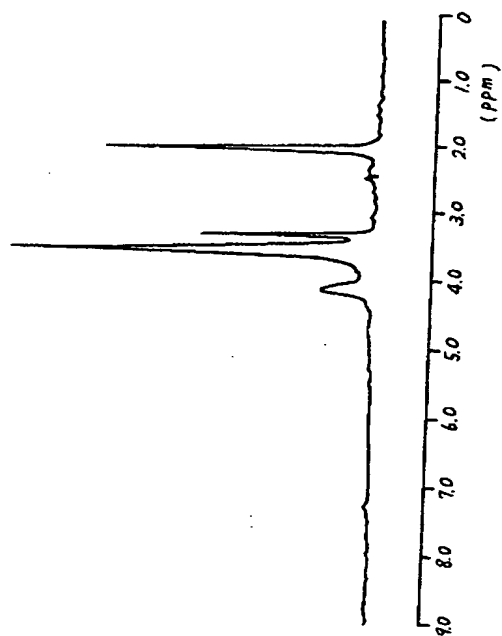
第5図



第6図



第7図



第 8 例

